

**PATENT APPLICATION**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Takaji SHIMOSKA et al.

Application No.: 10/619,458

Filed: July 16, 2003

Docket No.: 116504

For: SUBSTRATE FOR FLAT PANEL DISPLAY AND THIN FILM  
ELECTROLUMINECENCE ELEMENT

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-207057 filed on July 16, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

  
James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong  
Registration No. 36,430

JAO:JSA/mlo

Date: February 9, 2004

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

**DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION**  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

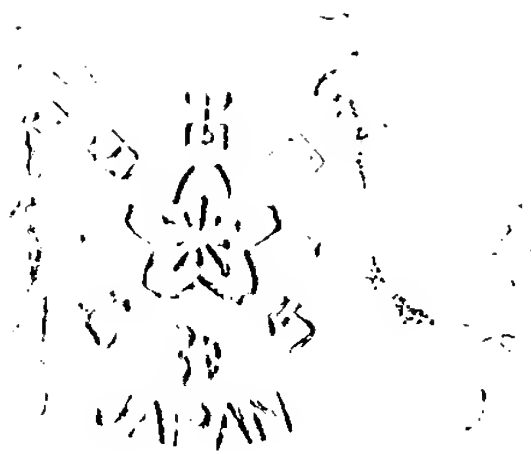
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月16日

出願番号  
Application Number: 特願2002-207057  
[ST. 10/C]: [JP 2002-207057]

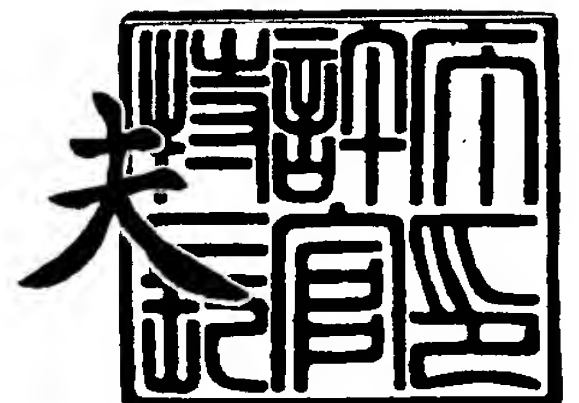
出願人  
Applicant(s): TDK株式会社



2003年 7月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002P092

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区新橋 6 丁目 7 番 2 号 有限会社グラスセラミ  
                        ックスプランニング内

    【氏名】 下坂 隆治

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
                        イ株式会社内

    【氏名】 白川 幸彦

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ  
                        イ株式会社内

    【氏名】 大槻 史朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000003067

    【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100082865

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石井 陽一

    【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

---

    【予納台帳番号】 007146

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フラットパネルディスプレイ用基板および薄膜EL素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス粉末と、金属および／または半金属の酸化物からなるフィラーとを含有する成形体を焼成することにより得られ、25℃から700℃までの間の平均線膨張率が7～9.5ppmである焼結体からなり、

前記ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物を含有し、酸化ケイ素の含有量が15～50質量%、酸化ホウ素の含有量が0質量%以上2質量%未満であって、焼成時に単独またはフィラーと反応することにより結晶相を生成するものであり、

前記成形体中において、ガラス粉末とフィラーとの合計に対するフィラーの比率が10～30体積%であるフラットパネルディスプレイ用基板。

【請求項2】 前記ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物の含有量が35～55質量%である請求項1のフラットパネルディスプレイ用基板。

【請求項3】 前記ガラス粉末は、アルカリ金属酸化物の含有量が0～1質量%、リン酸化物の含有量が0～1質量%である請求項1または2のフラットパネルディスプレイ用基板。

【請求項4】 前記ガラス粉末は、

酸化ケイ素：25～50質量%、

酸化バリウム：0～45質量%、

酸化ストロンチウム：0～45質量%、

酸化カルシウム：0～15質量%、

酸化マグネシウム：0～15質量%、

酸化アルミニウム：5～15質量%、

酸化チタンおよび／または酸化ジルコニウム：5～30質量%

を含有する請求項1～3のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

【請求項5】 前記フィラーが、アルミナ、フォスファイトおよびジルコニアから選択される少なくとも1種の酸化物を含有する請求項1～4のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

【請求項6】 薄膜EL素子またはプラズマディスプレイパネルに用いられ

る請求項 1～5 のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

【請求項 7】 電気絶縁性を有する基板上に、下部電極層、絶縁体層、発光層および上部電極層を有する薄膜 EL 素子であって、

前記基板が、請求項 1～5 のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板である薄膜 EL 素子。

【請求項 8】 前記絶縁体層が鉛および／またはビスマスを含有する請求項 7 の薄膜 EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気絶縁性を有する基板上に、所定のパターンをもつ下部電極層、絶縁体層、発光層および上部電極層が積層された構造を少なくとも有する薄膜 EL 素子と、薄膜 EL 素子などの各種フラットパネルディスプレイに用いられる電気絶縁性の基板とに関する。

【0002】

【従来の技術】

EL 素子は液晶ディスプレイ（LCD）や時計のバックライトとして実用化されている。

【0003】

EL 素子とは電界の印加によって物質が発光する現象、すなわち、エレクトロルミネセンス（EL）現象を応用した素子である。

【0004】

無機物からなる蛍光体を使う EL 素子には、粉末蛍光体を有機物やホウロウに分散させて発光層とし、その上下に電極層を設けた構造を持つ分散型 EL 素子と、薄膜発光体を一對の薄膜絶縁体で挟み、さらにこれを一對の電極層で挟んだ構造の積層体を、電気絶縁性の基板上に設けた薄膜 EL 素子とがある。また、それぞれについて、駆動方式により直流電圧駆動型、交流電圧駆動型がある。分散型 EL 素子は古くから知られており、製造が容易であるという利点があるが、輝度が低く寿命も短いのでその利用は限られていた。一方、薄膜 EL 素子は、高輝度

、長寿命という特性を持つことから近年広く利用されている。

#### 【0005】

図2に、従来のEL素子として代表的な2重絶縁型薄膜EL素子の構造を示す。この薄膜EL素子は、電気絶縁性をもつ基板2上に、下部電極層3、下部絶縁体層4、発光層5、上部絶縁体層6および上部電極層7をこの順で積層した構造をもつ。基板2は透明であり、液晶ディスプレイやPDP等に用いられている青板ガラスなどから構成される。下部電極層3は、膜厚 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度のITO (Indium Tin Oxide) 層である。下部絶縁体層4および上部絶縁体層6は、スパッタリングや蒸着等により形成された厚さ $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の薄膜であり、通常、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BaTiO}_3$ などから構成される。発光層5は、膜厚 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度である。上部電極層7は、Al等の金属から構成される。下部電極層3および上部電極層7は、一方が行電極、他方が列電極となるようにいずれもストライプ状にパターンニングされて互いに直交して配置されている。行電極と列電極との交差部が画素を構成し、このマトリックス電極により特定の画素に選択的に交流電圧またはパルス電圧を印加することにより発光体を発光させ、その発光を基板2側から取り出す。

#### 【0006】

この薄膜EL素子において、下部絶縁体層4および上部絶縁体層6は発光層5内を流れる電流を制限する機能を有し、薄膜EL素子の絶縁破壊を抑えることが可能であり、安定な発光特性が得られるように作用する。そのため、この構造の薄膜EL素子は商業的にも広く実用化されている。

#### 【0007】

発光層5を構成する蛍光体材料としては、黄橙色発光を示すMnを添加したZnSが、成膜のしやすさ、発光特性の観点から主に用いられてきた。カラーディスプレイを作製するには、赤色、緑色、青色の3原色に発光する発光体材料の採用が不可欠である。これらの材料としては、青色発光のCeを添加したSrSやTmを添加したZnS、赤色発光のSmを添加したZnSやEuを添加したCaS、緑色発光のTbを添加したZnSやCeを添加したCaSなどが知られている。

## 【0008】

また、月刊ディスプレイ'98 4月号「最近のディスプレイの技術動向」田中省作p1～10には、赤色発光を得る材料として、ZnS、Mn/CdSSe等、緑色発光を得る材料として、ZnS:TbOF、ZnS:Tb等、青色発光を得るための材料として、SrS:Cr、(SrS:Ce/ZnS)<sub>n</sub>、CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce等の発光材料が開示されている。また、白色発光を得るものとして、SrS:Ce/ZnS:Mn等の発光材料が開示されている。

## 【0009】

さらに、上記材料の内、SrS:Ceを青色発光層を有する薄膜EL素子に用いることがIDW(International Display Workshop)'97 X.Wu "Multicolor Thin-Film Ceramic Hybrid EL Displays" p593 to 596に開示されている。さらに、この文献にはSrS:Ceの発光層を形成する場合には、H<sub>2</sub>S雰囲気下、エレクトロンビーム蒸着法により形成すると、高純度の発光層を得ることが可能であることが開示されている。

## 【0010】

しかしながらこのような薄膜EL素子には、解決すべき構造上の問題が未だ残存していた。すなわち、下部絶縁体層4が薄膜であるため、大面積のディスプレイとしたとき、下部電極層3のパターンエッジの段差部や、製造工程で発生するゴミ等による下部絶縁体層4の欠陥を皆無にすることが難しく、局所的な絶縁耐圧の低下により発光層5の破壊が生じるといった問題があった。このような問題はディスプレイデバイスとして致命的であるため、薄膜EL素子は、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイと比較して、大面積のディスプレイとして広く実用化するためには大きな障害を抱えていた。

## 【0011】

薄膜絶縁体層に欠陥が生じやすいという問題を解決するため、特公平7-44072号公報には、基板2として電気絶縁性のセラミック基板を用い、下部絶縁体層4として薄膜絶縁体層の代わりに厚膜誘電体層を用いたEL素子が開示されている。この文献に開示されているEL素子は、従来の薄膜EL素子の構造とは



異なり、発光体層 5 の発光を基板 2 とは反対側から取り出すため、上部電極層 7 が透明電極層となっている。

#### 【 0 0 1 2 】

厚膜誘電体層は数 1 0 ～数 1 0 0  $\mu\text{m}$  と薄膜絶縁体層の数 1 0 0 ～数 1 0 0 0 倍の厚さに形成される。そのため、下部電極層 3 の段差や製造工程のゴミ等によって形成されるピンホールに起因する絶縁破壊が非常に少なく、高い信頼性と製造時の高い歩留まりとを得ることができるという利点を有している。ところで、このような厚膜誘電体層を用いることにより、発光層 5 に印加される実効電圧が降下する問題を生じるが、例えば前記特公平 7 - 4 4 0 7 2 号公報では鉛を含む複合ペロブスカイト高誘電率材料から厚膜誘電体層を構成することにより、この問題を改善している。

#### 【 0 0 1 3 】

上述したように、高誘電率の厚膜誘電体層を用いることにより、下部電極層のパターンエッジの段差部や、製造工程で発生するゴミ等による薄膜絶縁体層の欠陥を回避し、局所的な絶縁耐圧の低下により発光層の破壊が生じるといった問題を解決することができる。

#### 【 0 0 1 4 】

しかしながら厚膜誘電体層を形成する際には、スクリーン印刷やグリーンシート法等を用いて誘電体グリーンを基板上に塗布もしくは積層し、7 0 0  $^{\circ}\text{C}$  から 8 0 0  $^{\circ}\text{C}$  以上の高温で焼成する工程が必要とされる。このため基板に用いる材料は、この温度で十分な機械的耐熱性を有すると共に、形成される厚膜誘電体層と熱膨張率が一致していることが必要であり、また、厚膜誘電体材料に対する反応性が低いことも必要である。

#### 【 0 0 1 5 】

このため、従来、基板としては、主にアルミナセラミックス基板が使用されてきた。しかしながらアルミナセラミックス基板は、その製造プロセス上、焼成に 1 4 0 0  $^{\circ}\text{C}$  から 1 6 0 0  $^{\circ}\text{C}$  以上の高温を要するため、高コストであり、また、大面積で平坦な基板を作製することが困難である。特に数十  $\text{cm}^2$  平方以上の大面積の基板を作製しようとする、そり、うねり、のない平坦な基板を作製することが

著しく困難である。また、基板の平坦性を改善するために機械的研磨を行う場合も、アルミナは機械的に非常に堅いため、機械的研磨による平坦化が非常に難しく高コストになる。

#### 【0016】

大型の基板として、プラズマ・ディスプレイ・パネル（PDP）基板用に開発された高歪み点ガラスも存在するが、これらの高歪み点ガラスも耐熱性の上限が600～620℃程度であり、これ以上の熱プロセスを経ると著しい熱変形を起こすため、厚膜誘電体層を有する薄膜EL素子に使用することは困難であった。

#### 【0017】

これらの問題のため、従来、5インチ以上の面積の大きなELディスプレイを低コストで作製することは困難であった。

#### 【0018】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐熱性が高く、熱膨張率が厚膜誘電体層と近似し、鉛を含有する厚膜誘電体層との高温での反応性が低く、かつ大面積化が可能なフラットパネルディスプレイ用基板と、これを用いた薄膜EL素子とを提供することにある。

#### 【0019】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的は、下記（1）～（8）の本発明により達成される。

（1） ガラス粉末と、金属および／または半金属の酸化物からなるフィラーとを含有する成形体を焼成することにより得られ、25℃から700℃までの間の平均線膨張率が7～9.5ppmである焼結体からなり、

前記ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物を含有し、酸化ケイ素の含有量が15～50質量%、酸化ホウ素の含有量が0質量%以上2質量%未満であって、焼成時に単独またはフィラーと反応することにより結晶相を生成するものであり、

前記成形体中において、ガラス粉末とフィラーとの合計に対するフィラーの比率が10～30体積%であるフラットパネルディスプレイ用基板。

（2） 前記ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物の含有量が35～55質量%

である上記（１）のフラットパネルディスプレイ用基板。

（３） 前記ガラス粉末は、アルカリ金属酸化物の含有量が 0～1 質量%、リン酸化物の含有量が 0～1 質量%である上記（１）または（２）のフラットパネルディスプレイ用基板。

（４） 前記ガラス粉末は、

酸化ケイ素：25～50 質量%、

酸化バリウム：0～45 質量%、

酸化ストロンチウム：0～45 質量%、

酸化カルシウム：0～15 質量%、

酸化マグネシウム：0～15 質量%、

酸化アルミニウム：5～15 質量%、

酸化チタンおよび／または酸化ジルコニウム：5～30 質量%

を含有する上記（１）～（３）のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

（５） 前記フィラーが、アルミナ、フォスフェイトおよびジルコニアから選択される少なくとも 1 種の酸化物を含有する上記（１）～（４）のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

（６） 薄膜 EL 素子またはプラズマディスプレイパネルに用いられる上記（１）～（５）のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

（７） 電気絶縁性を有する基板上に、下部電極層、絶縁体層、発光層および上部電極層を有する薄膜 EL 素子であって、

前記基板が、上記（１）～（５）のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板である薄膜 EL 素子。

（８） 前記絶縁体層が鉛および／またはビスマスを含有する上記（７）の薄膜 EL 素子。

---

#### 【0020】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の薄膜 EL 素子の構成例を図 1 に示す。この薄膜 EL 素子は、電気絶縁性を有する基板 2 上に、下部電極層 3、下部絶縁体層 4、発光層 5、上部絶縁体

層 6 および上部電極層 7 をこの順で有する。下部絶縁体層 4 は、厚膜誘電体層 4 1、表面平坦化層 4 2 および薄膜絶縁体層 4 3 を積層したものである。

#### 【0021】

この EL 素子において、下部電極層 3 および上部電極層 7 は前記した図 2 に示す EL 素子と同様にストライプ状にパターンニングされ、同様に駆動される。

#### 【0022】

図示する薄膜 EL 素子は発光層 5 が単層構造であるが、本発明はこのような素子に限らず、例えば膜厚方向に発光層を複数積層した構造の素子にも適用でき、また、種類の相異なる発光層（画素）を平面的にマトリックス状に配置した構造の素子にも適用できる。

#### 【0023】

薄膜 EL 素子は、外気、特に湿度による発光層 5 の劣化を防ぐために、パネル前面保護ガラス 8 および封止材 9 を用いて気密封止される。

#### 【0024】

下部電極層 3 は、取り出し部 3 1 へと延長され、例えば異方性導電樹脂層 1 1 を介してフレキシブルプリント基板 1 2 に電氣的に接続され、さらに、図示しない外部の駆動回路へと電氣的に接続される。

#### 【0025】

以下、本発明の薄膜 EL 素子の各部の構成を、図面に基づいて説明する。

#### 【0026】

##### 基板 2

本発明の発明者らは、図 1 に示す薄膜 EL 素子の基板 2 には、以下の特性が必要であると考えた。

#### 【0027】

(i) 下部絶縁体層 4 の少なくとも一部を厚膜誘電体層から構成するために、少なくとも 700℃以上、好ましくは 800℃以上、より好ましくはアルミナ基板と同等の 850℃以上の熱プロセスで変形を起こさない耐熱性をもつこと。

#### 【0028】

(ii) 厚膜誘電体層の焼結開始温度が少なくとも 700℃以上であるため、

厚膜誘電体層焼成時の降温過程における熱膨張率のマッチングを考慮して、室温から少なくとも700℃までの範囲の平均線膨張率が7ppm以上であること。

【0029】

(iii) パネル前面保護ガラス8として安価なソーダライムガラスを使用可能とするため、基板の線膨張率がソーダライムガラスのそれ(約8~9ppm)と近似していること、好ましくは9.5ppm以下であること。

【0030】

(iv) EL素子の発光層の発光特性および誘電体層の耐圧特性に悪影響を及ぼす成分を含まないこと。

【0031】

(v) EL素子の場合、誘電体層は、高誘電率かつ高耐圧の材料で構成することが望ましく、このような高誘電率厚膜材料としては、後ほどさらに詳細に説明するが、特に鉛を含む酸化物誘電体材料が、低温で容易に焼成でき、かつ高誘電率を得やすいため好ましく用いられる。しかし、鉛を含む酸化物誘電体材料は、低温でも他の酸化物と反応しやすいという問題がある。そのため、基板は、鉛系誘電体との反応性が高い成分を含まないか、このような成分の含有量が十分に低いことが必要である。さらに、基板は、ZnS等を主成分とする発光層5に対し悪影響を与える成分、たとえばアルカリ金属やリン、も含まないか、含有量が十分に低いことが必要である。

【0032】

(vi) 良好な研磨加工性を持つこと。この特性は、フラットパネルディスプレイ用基板として重要な表面平坦性を低コストで得るために重要である。また、基板が気孔等のポアを含むとディスプレイの表示欠陥になるため、基板は緻密な焼結体であることが必要である。

【0033】

(vii) フラットパネルディスプレイ用基板として十分な機械的強度を持つこと。

【0034】

上記した特性を実現するために、発明者らは、耐熱性が良好で線膨張率が大き

く、組成の自由度が大きいガラスセラミックス材料を中心に検討を行った結果、アルカリ土類酸化物を含有するガラス粉末と、金属および／または半金属の酸化物からなるフィラーとを含み、ガラス粉末とフィラーとの合計に対するフィラーの比率が10～30体積％である成形体を焼成して得られた焼結体であって、25℃から700℃までの間の平均線膨張率が7～9.5ppmであるガラスセラミックス焼結体が、基板として最適であることを見いだした。

#### 【0035】

なお、25℃から700℃までの間の平均線膨張率 $\beta$ は、測定対象サンプルの長さを、25℃において $L_{25}$ 、700℃において $L_{700}$ としたとき、

$$\beta = \{ (L_{700} - L_{25}) / (700 - 25) \} / L_{25}$$

である。

#### 【0036】

前記ガラス粉末は、焼成の際に、単独で、またはフィラーと反応して、結晶相を生成する。したがって、本発明の基板は、結晶化ガラスを含有するガラスセラミックス焼結体基板である。

#### 【0037】

フィラーとしては、耐熱性が高く、単体での線膨張率が本発明で限定する基板の線膨張率に近く、機械的強度に優れ、かつ前記した鉛系誘電体材料との反応性が低く、低コストで容易に入手可能であることが必要である。このようなフィラーとしては、酸化物、特に、アルミナ、フォステライトおよびジルコニアから選択される少なくとも1種の酸化物を含むものが好ましく、特に、フィラー中におけるアルミナ、フォステライトおよびジルコニアの合計含有量が70～100体積％であることが好ましい。ここでジルコニアとしては、 $ZrO_2$ に $Y_2O_3$ 等の安定化剤を添加した安定化ジルコニアが好ましい。なお、フィラーは、市販のものをを用いることができる。フィラーの形状は特に限定されず、たとえば球状、不定形、ウィスカー状、粉碎粉等のいずれであってもよい。また、フィラーの平均粒径は特に限定されないが、本発明には平均粒径0.5～5 $\mu m$ 程度のものが好ましい。

#### 【0038】



フィラーの主要な効果としては、ガラスセラミックス焼結体基板の耐熱性、および機械的強度を向上させること、また、基板の鉛系誘電体材料との反応性を減少させること、である。したがって、フィラー量が少ないと、この効果が小さくなり、特に、ガラス粉末とフィラーとの合計に対するフィラーの比率が10体積%未満であると高温での機械的強度が著しく低くなり、EL素子を形成する際に、800℃弱程度の後工程熱プロセスで熱変形を発生させてしまうため好ましくない。

#### 【0039】

フィラーの効果はその量を増やすことで向上させることが可能であるが、ガラス成分と比較して機械的に堅いフィラー成分が多くなると研磨加工性が悪くなって機械加工時のコスト増を招くので、好ましくない。

#### 【0040】

また、フィラー量が多すぎる（ガラス成分が少なすぎる）と、ガラスセラミックス製造時（焼結時）に流動成分が不足し、焼結体の密度が十分に高くならなかったり、焼結体中のポアが増えてしまったりする。また、ガラス成分は焼結体表面を平坦化する効果があるので、フィラー量が多すぎると焼結体表面の粗度が増大してしまい、その結果、研磨加工工程において工数増加およびコスト増大を招いてしまう。

#### 【0041】

このような焼結体密度減少やポア量の増大、焼結体表面の粗度増大が生じると、基板の表面平坦性が悪化してしまう。また、たとえ研磨加工により焼結体表面を平坦化しても、研磨加工によって焼結体表面に内部のポアが露出するため、基板表面に凹み欠陥が生じる。

#### 【0042】

薄膜EL素子の場合、基板上に形成される絶縁体層の厚さは高々20～30  $\mu$ m程度であるため、基板上にこのような凹み欠陥が多いと絶縁体層の耐圧不良等の致命的欠陥に繋がり、好ましくない。

#### 【0043】

発明者らの実験的検討では、このポアの密度を許容範囲内に納め、また、研磨

加工性を良好にするためには、ガラス粉末とフィラーとの合計に対するフィラーの比率を30体積%以下、好ましくは25体積%以下、より好ましくは20体積%以下とすることがよいことがわかった。なお、本明細書におけるフィラーの体積比は、ガラス粉末およびフィラーそれぞれについて質量と真密度とから体積を算出し、これらの体積から求めた値である。たとえばガラス粉末の体積は、質量を $M_G$ 、真密度を $\rho_G$ とすると、 $M_G/\rho_G$ であり、フィラーの体積も同様にして求める。

#### 【0044】

本発明において、前記ガラス粉末は、酸化ホウ素を実質的に含有しない必要がある。酸化ホウ素の含有量は、 $B_2O_3$ 換算で0質量%以上2質量%未満、好ましくは0～1質量%である。

#### 【0045】

また、ガラス粉末は、アルカリ金属酸化物およびリン酸化物を実質的に含有しないことが好ましい。アルカリ金属酸化物の含有量は、アルカリ金属を $M^I$ で表したとき、 $M^I_2O$ 換算で好ましくは0～1質量%、より好ましくは0～0.5質量%である。リン酸化物の含有量は、 $P_2O_5$ 換算で好ましくは0～1質量%、より好ましくは0～0.5質量%である。

#### 【0046】

酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物およびリン酸化物は含有されないことがもっとも好ましいが、意図的に添加しない場合でも、通常、不可避免の不純物として微量含有される。

#### 【0047】

アルカリ成分は、EL素子の発光層中に拡散すると可動イオンとなり、発光特性、特に寿命特性に著しい悪影響を及ぼすために好ましくない。また、アルカリ成分およびリン成分は、絶縁体層に拡散することで絶縁体層の耐圧寿命特性を劣化させる。これらの理由から、これらの成分は実質的に含まれないことが必要である。また、ホウ素成分は、酸化鉛と600℃以下の非常に低融点の液相を形成するため、絶縁体層に鉛系誘電体材料を用いた場合、基板と絶縁体層との反応性が著しく大きくなり、異常焼結、誘電率異常等の問題を引き起こし、EL素子の



発光特性に著しい悪影響をおよぼす。このため、ガラス組成に実質上含まれないことが必要である。

#### 【0048】

酸化ケイ素はガラス中のネットワークフォーマーとして必要な成分であるため、少なすぎるとガラスの流動性が低下して、ガラスセラミックス焼結体の密度が低下してしまう。しかしながら、酸化ケイ素もホウ素と同じく酸化鉛と700℃弱で低融点の液相を形成するため、絶縁体層に鉛系誘電体材料を用いた場合において、基板中の酸化ケイ素含有量が多い場合、基板と絶縁体層との反応性が著しく大きくなり、さらに、酸化ケイ素は酸化鉛と $PbSiO_4$ 等の低誘電率化合物を形成しやすいため、異常焼結、誘電率の異常減少等の問題を引き起こし、EL素子の発光特性に著しい悪影響をおよぼす。また、酸化ケイ素が多いとガラスの溶解時の流動特性が悪くなるために緻密な焼結体を得られにくくなり、さらに、焼結体の熱膨張率が減少してしまう点でも好ましくない。

#### 【0049】

本発明では、焼成により結晶化するガラス組成を用い、アルカリ土類金属と酸化ケイ素とを含む熱膨張率の大きい複酸化物結晶相を生成させる。すなわち、この複酸化物結晶相中に酸化ケイ素が取り込まれた状態となって、酸化ケイ素の安定性が高くなり反応性が減少するので、上記問題の影響が小さくなる。発明者らの検討では、このような効果を実現し、また、鉛系誘電体材料との反応を十分に抑制するためには、前記ガラス組成における酸化ケイ素の含有量を、 $SiO_2$ として15～50質量%、好ましくは25～50質量%、より好ましくは28～45質量%とし、かつ、アルカリ土類酸化物の含有量を、アルカリ土類金属を $M^{II}$ で表したとき、 $M^{II}O$ 換算で好ましくは35～55質量%、より好ましくは35～50質量%とすればよいことがわかった。

#### 【0050】

焼成後において、ガラスセラミックス基板中のガラスの結晶化度は、使用したフィラー、ガラスセラミックスの焼成条件および徐冷条件によって異なるので一概には言えないが、結晶化度を高めれば、上記効果以外にもガラスセラミックス焼結体の強度をさらに増大できるという利点がある。しかし、結晶化度が高すぎ

るとガラスセラミックス焼結体の表面粗度が増加すること、堅くなりすぎるため機械加工性が悪くなること、結晶化のための高温での徐冷時間が長くなり製造コスト増大に繋がること、という問題がある。これらの理由から、基板中におけるガラスの結晶化度が、通常、20～70%、好ましくは40～60%程度となるように各種条件を設定することが好ましい。

#### 【0051】

このような結晶化度とすることで、十分な機械的強度と共に良好な研磨加工性を得ることができる。

#### 【0052】

このような熱膨張率が大きいアルカリ土類結晶化ガラスの結晶相としては、たとえば  $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_8$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ （セルシアン）、 $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ が挙げられる。

#### 【0053】

このような結晶相を析出する結晶化ガラスの組成としては、具体的には、

酸化ケイ素が  $\text{SiO}_2$  換算で好ましくは25～50質量%、より好ましくは28～45質量%、

酸化バリウムが  $\text{BaO}$  換算で好ましくは0～45質量%、より好ましくは10～30質量%、

酸化ストロンチウムが  $\text{SrO}$  換算で好ましくは0～45質量%、より好ましくは10～30質量%、

酸化カルシウムが  $\text{CaO}$  換算で好ましくは0～15質量%、

酸化マグネシウムが  $\text{MgO}$  換算で好ましくは0～15質量%、

酸化アルミニウムが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で好ましくは5～15質量%、

酸化チタンおよび／または酸化ジルコニウムがそれぞれ  $\text{TiO}_2$  換算および／または  $\text{ZrO}_2$  換算で合計して好ましくは5～30質量%

含有されるものが本発明では望ましい。

#### 【0054】

上記組成中、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムは、熱膨張率が大きいアルカリ土類ガラスを形成する上での必須成分である。これらの成分の含有量が少

ないと、焼成によりガラスセラミックス焼結体を作製する際に、熱膨張率の大きい複酸化物結晶相の生成量が少なくなって焼結体の熱膨張率が小さくなるため、好ましくない。また、これらの成分の含有量が多すぎると、ガラス粉末の母体となるガラスを作製する際（ガラス化時）に不必要にガラスの結晶化が生じやすくなる点、および、ガラス粉末とフィラーとを焼結する際（焼結体作製時）にガラス成分が過度に結晶化しやすくなって緻密な焼結体が得にくくなる点、から好ましくない。

#### 【0055】

酸化バリウムと酸化ストロンチウムはいずれか一方のみを含有してもよいが、両者を併用することがより好ましい。

#### 【0056】

酸化バリウムは、ガラス化時において、ガラス化領域の拡大とガラスの低粘度化とに効果があるため、含有することが好ましい。すなわち、酸化バリウムを酸化ストロンチウムと併用することにより、酸化ストロンチウムを単独で用いる場合と比較してガラス化時の粘度が下がるため、ガラスの均質溶解性を改善することができる。また、焼結体作製の際にも、ガラス粉末が溶解したときの粘度が低くなるため、緻密な焼結体を得やすくなる。

#### 【0057】

ただし、酸化バリウムを単独で用いると、ガラス成分の結晶化が過度に進みやすくなり、その結果、ガラス化時および焼結体作製時の最適条件範囲が狭くなる傾向がある。これに対し、酸化ストロンチウムが含まれていれば、ガラス成分の結晶化が過度に進むことを抑制できる。そのため本発明では、酸化バリウムと酸化ストロンチウムとを、それぞれが前記した含有量範囲となるように併用することが好ましく、それにより、各成分を単独で用いる場合と比較して、ガラス化時および焼結体作製時のガラス粘度、結晶化、焼結性等の特性の制御性が向上し、生産性良く良好な焼結体を作製することが可能となる。

#### 【0058】

酸化カルシウムは、ガラス化時の溶解を促進するため含有されることが好ましいが、酸化カルシウムが多すぎると、熱膨張率の小さいアノーサイト結晶相が析

出しやすくなるため、好ましくない。

#### 【0059】

酸化マグネシウムは、酸化カルシウムとほぼ同様の効果を示すほか、ガラス化時の粘度を下げ失透を防ぐ効果がある。ただし、多量に含まれると熱膨張率が小さくなる。

#### 【0060】

アルカリ土類酸化物の合計量、すなわち、BaO、SrO、CaOおよびMgOの合計含有量の好ましい値は、前記したようにMII O換算で好ましくは35～55質量%、より好ましくは35～50質量%である。アルカリ土類酸化物の含有量が少ないと、ガラス化時の溶解性が悪くなり、またガラス相の熱膨張率が小さくなるためガラスセラミックス焼結体の熱膨張率が小さくなる。一方、アルカリ土類酸化物の含有量が多いと、ガラス相の歪み点が低下しガラスセラミックス焼結体の耐熱性が低下すること、および結晶化ガラス相を構成する他の成分が不足して結晶化ガラスの結晶性が低下するため、好ましくない。

#### 【0061】

酸化アルミニウムは、焼成時の結晶化特性の制御のため、およびセルシアン等の結晶相の構成成分として含有される。酸化アルミニウムの含有量が少ないとこれらの効果が不十分となり、含有量が多いとガラス相の流動性が下がってガラスセラミックス焼結体の密度が下がるため、好ましくない。

#### 【0062】

酸化チタンは核形成剤であり、焼結時の結晶化特性の制御のため、およびアルカリ土類ガラス結晶相の構成成分として含有される。また、酸化チタンの一部または全部を酸化ジルコニウムで置き換えても同様の効果が得られる。ただし、酸化チタンは安価であり、また、核生成剤としての特性が良好であることから、酸化チタンと酸化ジルコニウムとの合計中における酸化チタンの比率は、50～100モル%であることが好ましい。酸化チタンと酸化ジルコニウムとの合計含有量が少ないと、上記効果が小さくなり、合計含有量が多いとガラス相の流動性が下がってガラスセラミックス焼結体の密度が下がるため、好ましくない。

#### 【0063】

ガラスセラミックス基板の製造には、公知の方法を用いることができる。たとえば、上記組成のガラス粉末およびフィラーからなる原料粉末に適当な有機バインダーを混合して粉末化し、プレス成形法により成形体を作製し、これを焼成する方法が利用できる。また、たとえば、前記原料粉末に適当な有機バインダー、可塑剤、溶剤を添加混合してスラリー化した後、ドクターブレード法やカレンダーロール法等でグリーンシート（成形体）とし、これをプレス積層した後、焼成するか、単独で焼成する方法が利用できる。

#### 【0064】

プレス成形法を用いれば、一辺が1m程度の矩形のプレス成形体を容易に形成することができる。また、グリーンシート法を用いれば、極めて低コストで1m弱の幅の均一なグリーンシートを容易に形成することができる。

#### 【0065】

成形体の焼成は、通常のベルト炉やローラーハースキルン、バッチ炉等を用い、アルミナやジルコニア等公知の耐熱性セッター上に成形体を設置して、空気中などの酸化雰囲気中で1000℃以上、1200℃から1300℃以下の温度で焼成すればよく、焼成時間は焼成する基板サイズによっても変わるが、通常1～10時間程度とすればよい。

#### 【0066】

本発明の基板は低温焼成が可能であり、アルミナセラミックス基板の焼成に必要とされる1400℃から1600℃以上の高温焼成が可能な高価な焼成炉を必要としないため、焼成コストを大幅に下げることができる。

#### 【0067】

ガラスセラミックス基板を焼成した後、結晶化ガラス成分を結晶化させるために徐冷工程を設ける。徐冷条件は、目的とする結晶化ガラスの結晶化度に応じて変わるが、通常、900～1200℃程度で1～24時間程度行えばよい。ただし、結晶化は、焼成時に炉の降温プロファイルを適切に設定することで、焼成と同時に行うこともできる。すなわち、焼成工程と独立した徐冷工程を設けず、焼成時間を長くしたり、あるいは焼成工程における降温過程において徐冷したりすることにより、結晶化を進めることができる。



## 【0068】

結晶化した基板に対し、必要に応じて研磨加工により表面性の改善を行う。

## 【0069】

本発明のガラスセラミックス絶縁性基板は、高々1200℃から1300℃以下の低温での焼成が可能である。

## 【0070】

さらに、本発明の基板は研磨加工性が良好であるため、基板表面の平坦性を低コストで改善することが可能であり、大面積の基板を低コストで生産性よく製造することが可能である。

## 【0071】

下部電極層 3

下部電極層 3 の構成材料は、高い導電性が得られ、かつ厚膜誘電体層 4 1 形成時の高温酸化性雰囲気によってダメージを受けず、さらに、下部絶縁体 4 や発光層 5 と反応性が低い材料が好ましい。このような材料としては、Au、Pt、Pd、Ir、Ag等の貴金属や、Au-Pd、Au-Pt、Ag-Pd、Ag-Pt等の貴金属合金や、Ag-Pd-Cu等の貴金属を主成分とし非金属元素を添加した合金が、厚膜誘電体層 4 1 焼成時の酸化雰囲気に対する耐酸化性に優れるため好ましい。また、Ni、Cu等の卑金属を用い、厚膜誘電体層 4 1 を焼成するときの酸素分圧をこれらの非金属が酸化されない範囲に設定してもよい。

## 【0072】

下部電極層 3 の膜厚は、その比抵抗から考えて0.3～1μm程度が必要となる。

## 【0073】

下部電極層 3 の形成方法は特に限定されず、例えばスパッタリング法、蒸着法、めっき法、有機金属ペースト（レジネート金属ペースト）を用いた印刷法等の公知の技術を用いることができる。

## 【0074】

下部電極層 3 は、単純マトリクスタイプの場合、多数の線状電極からなるストライプ状パターンとされる。その場合、各電極の幅が1画素の幅となり、隣り合

う 2 本の電極間のスペースは非発光領域となるため、電極間スペースを極力小さくすることが好ましい。具体的には、目的とするディスプレイの解像度にもよるが、例えば電極幅  $200 \sim 500 \mu\text{m}$ 、スペース幅  $20 \sim 50 \mu\text{m}$  程度が必要である。

#### 【0075】

##### 厚膜誘電体層 41

下部絶縁体層 4 は、高誘電率でかつ高耐圧であることが必要である。これにより、高輝度かつ低電圧駆動が可能な EL 素子が実現できる。下部絶縁体層 4 の大部分を厚膜誘電体層 41 から構成することにより、薄膜誘電体層を用いた場合と比較して 100 倍以上の高誘電率を達成できる。

#### 【0076】

ここで、厚膜誘電体層とは、いわゆる厚膜法により形成される誘電体層、すなわち、粉末状の絶縁体材料を焼成して形成されるセラミック層である。厚膜誘電体層 41 は、例えば、下部電極層 3 が形成された基板 2 上に、粉末状の絶縁体材料、バインダおよび溶媒を混合した絶縁体ペーストを印刷して焼成することにより形成できる。また、絶縁体ペーストをキャストイング成膜することによりグリーンシートを形成し、これを下部電極層 3 が形成された基板 2 上に積層して焼成することによっても形成できる。

#### 【0077】

厚膜誘電体層 41 の構成材料は特に限定されないが、例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、PZT 等のペロブスカイト構造を持った（強）誘電体材料や、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  等に代表される複合ペロブスカイトリラクサー型強誘電体材料、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  等に代表されるビスマス層状化合物、 $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  等に代表されるタングステンブロンズ型強誘電体材料が好ましい。なお、PZT とは、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_3$  である。これらの中でも、 $\text{BaTiO}_3$  や PZT 等のペロブスカイト構造を持った強誘電体材料が、誘電率が高く焼成が容易なため好ましい。

#### 【0078】

特に、その組成に鉛を含んだ誘電体材料は、酸化鉛の融点が $888^{\circ}\text{C}$ と低く、かつ酸化鉛と他の酸化物系材料、例えば $\text{SiO}_2$ や $\text{CuO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等との間で $600^{\circ}\text{C}$ から $800^{\circ}\text{C}$ 程度の低温で液相が形成されるため、適切な焼結助剤を用いることにより低温での焼成が容易となり、かつきわめて大きな誘電率をもつ物質であるため好ましい。鉛を含む誘電体材料としては、例えばPZTやPLZT（Laを添加した $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 固溶体）等のペロブスカイト構造誘電体材料や、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等に代表される複合ペロブスカイトリラクサー型強誘電体材料や、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 等に代表されるタングステンブロンズ型強誘電体材料が好ましい。これらは、 $800^{\circ}\text{C}$ 前後の焼成温度で容易に比誘電率1000以上の誘電体層を形成することができ、特に複合ペロブスカイトリラクサー型強誘電体材料は、10000を超える高誘電率を得ることも可能であるため、好ましい。

#### 【0079】

厚膜誘電体層41の膜厚は、電極の段差や製造工程のゴミ等によって形成されるピンホールを排除するために厚いことが必要とされ、少なくとも $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上である。ただし、発光しきい電圧の上昇を防ぐためには、厚膜誘電体層41と表面平坦化層42との合計厚さを $100\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

#### 【0080】

本発明のガラスセラミックス基板は、通常ガラスからなる基板と異なり鉛成分との反応性が低いため、低温焼結性と高誘電率特性が得られる鉛系誘電体材料を用いることが可能である。そのため、本発明の基板を用いることにより、EL素子の特性を大幅に改善することができる。

#### 【0081】

##### 表面平坦化層42

表面平坦化層42は、厚膜誘電体層41の表面凹凸による下部絶縁体層4の表面性悪化を軽減することを目的として設けられるため、表面平坦化層42の形成には溶液塗布焼成法を用いることが必要である。

#### 【0082】



溶液塗布焼成法とは、誘電体材料の前駆体溶液を基板に塗布し、焼成によって誘電体層を形成する方法を指し、例えばゾルゲル法やMOD (Metallo-Organic Decomposition) 法が知られている。

### 【0083】

ゾルゲル法とは、一般には溶媒に溶かした金属アルコキシドに所定量の水を加え、加水分解、重縮合反応させてできるM-O-M結合を持つゾルの前駆体溶液を基板に塗布し、焼成することによって膜を形成する方法である。また、MOD法とは、M-O結合を持つカルボン酸の金属塩などを有機溶媒に溶かして前駆体溶液を形成し、基板に塗布し焼成することによって膜を形成する方法である。ここで前駆体溶液とは、ゾルゲル法、MOD法などの膜形成法において原料化合物が溶媒に溶解して生成する中間化合物を含む溶液を指す。

### 【0084】

ゾルゲル法とMOD法は完全に別個の方法ではなく、相互に組み合わせて用いることが一般的である。例えばPZTの膜を形成する際、Pb源として酢酸鉛を用い、Ti、Zr源としてアルコキシドを用いて溶液を調製することが一般的である。また、ゾルゲル法とMOD法の二つの方法を総称してゾルゲル法と呼ぶ場合もあるが、いずれの場合も前駆体溶液を基板に塗布し、焼成することによって膜を形成することから、本明細書ではこれらを総称して溶液塗布焼成法という。また、サブミクロンサイズの誘電体粒子と誘電体の前駆体溶液とを混合した溶液も本明細書では前駆体溶液と呼び、その溶液を基板に塗布して焼成する場合も溶液塗布焼成法と称する。

### 【0085】

溶液塗布焼成法は、ゾルゲル法、MOD法いずれの場合も、誘電体を構成する化合物がサブミクロン以下のオーダーで均一に混合されるため、厚膜法のような本質的にセラミックス粉体焼結を用いた手法と比較して、極めて低温で緻密な誘電体を合成することが可能である点が特徴である。溶液塗布焼成法を用いる最大の理由は、前駆体溶液を塗布し焼成する工程を経るので、下地の凹み部には厚く凸部には薄く膜が形成され、その結果、この膜の表面に下地表面の凹凸や段差が反映されず、表面が平坦な膜が得られる点にある。したがって、溶液塗布焼成法

を用いて表面平坦化層 42 を形成することにより、厚膜誘電体層 41 表面の粗さが下部絶縁体層 4 の表面性に反映しなくなり、下部絶縁体層 4 上に形成される発光層 5 の均一性を大幅に改善することができる。

#### 【0086】

表面平坦化層 42 の膜厚は、厚膜誘電体層 41 表面の凹凸を十分に埋めることができるように決定すればよいが、通常、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上とすればよい。なお、厚膜誘電体層 41 表面の凹凸を埋めることを目的とする場合には、表面平坦化層 42 の膜厚は $10\mu\text{m}$ を超える必要はない。

#### 【0087】

表面平坦化層 42 の比誘電率は少しでも高い方が望ましく、好ましくは100以上、より好ましくは500以上である。このような高誘電率が得られる誘電体材料としては、例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、PZT、PLZT等のペロブスカイト構造を持った(強)誘電体材料や、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等に代表される複合ペロブスカイトリクサー型強誘電体材料や、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等に代表されるビスマス層状化合物、 $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 等に代表されるタングステンブロンズ型強誘電体材料が好ましく、この中でも特にその基本組成に酸化鉛を含む、例えばPZTやPLZT等の鉛系複合ペロブスカイト構造を持った強誘電体材料が、誘電率が高くかつ $700^\circ\text{C}$ 以下の比較的低温での合成が容易であるため好ましい。

#### 【0088】

また、焼成時のクラックや剥離の発生を防いで、目的とする厚い表面平坦化層を一回の塗布および焼成で得るために、塗布液(前駆体溶液)に多価アルコールや極性基を持つ高分子等の有機物成膜助剤を加えてもよい。これにより、1回の塗布焼成で厚さ $0.5\sim 1\mu\text{m}$ の膜を形成することができる。有機物成膜助剤の例としては、例えば1,3-プロパンジオールやネオペンチルグリコール等のアルカンジオール類や、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のグリコール類が、またポリビニルピロリドンやポリビニルアセトアミド、ヒドロ

キシプロピルセルロース等の有極性高分子類が挙げられる。

#### 【0089】

なお、下部絶縁体層 4 は、上述した構成に限定されない。たとえば、厚膜誘電体層 4 1 の構成材料として、鉛を含まない誘電体材料 ( $\text{BaTiO}_3$  等) を使用する場合でも、焼結助剤等の目的で鉛ガラスや  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  等の低融点複合鉛酸化物を添加すれば、基板と鉛酸化物との反応が生じるので、本発明の絶縁性基板を用いることでこのような反応を避けることができる。

#### 【0090】

また、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  等に代表される、ビスマスを含む誘電体材料を用いる場合も、ビスマスの物性が鉛と近似しており、低温で酸化ケイ素、ホウ素と容易に反応するため、本発明の基板を用いることが有効である。

#### 【0091】

さらに、下部絶縁体層 4 のうち、薄膜絶縁体層 4 3 をのぞく部分をすべて溶液塗布焼成法で形成したり、下部絶縁体層 4 全体を気相堆積法、たとえばスパッタリング法や CVD 法、を用いて形成する場合でも、下部絶縁体層 4 形成時の基板温度が  $600^\circ\text{C}$  以上と高い場合には、本発明の絶縁性基板を用いることで、基板 2 と下部絶縁体層 4 との反応を避けることができる。

#### 【0092】

##### 薄膜絶縁体層 4 3 および上部絶縁体層 6

発光層 5 に接してこれを挟むように存在する薄膜絶縁体層 4 3 および上部絶縁体層 6 は、設けることは必須ではないが設けることが好ましい。

#### 【0093】

これらの絶縁体層を設けることにより、これらの絶縁体層と発光層 5 との界面の電子状態を制御することができるので、発光層 5 への電子注入を安定化、効率化することができる。また、発光層 5 を中央としてその両側にこれらの絶縁体層を対称的に設けることにより、前記電子状態が発光層 5 の両界面で対称的となるので、交流駆動時の発光特性の正負対称性を改善することができる。これらの絶縁体層は、絶縁耐圧を保持する機能をもつ必要はないため、膜厚は薄くてよく、好ましくは  $10 \sim 1000 \text{ nm}$ 、より好ましくは  $20 \sim 200 \text{ nm}$  程度とすればよい。

。

## 【0094】

これらの絶縁体層の比抵抗は、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であることが好ましい。また、比較的高い比誘電率を有する物質、具体的には比誘電率が3以上の物質から構成されることが好ましい。これらの絶縁体層の構成材料としては、例えば酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ )、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、シリコンオキシナイトライド ( $\text{SiON}$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等を用いることができる。これらの絶縁体層の形成には、スパッタリング法や蒸着法、CVD法を用いることができる。

## 【0095】

発光層5

本発明の効果は発光層5の構成材料によらず実現する。したがって、発光層5を構成する蛍光体材料は特に限定されず、前記したMnドープZnSなどのいずれの蛍光体材料を用いてもよい。発光層の膜厚は、特に制限されないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、発光体材料にもよるが、好ましくは $100 \sim 2000 \text{ nm}$ 程度である。

## 【0096】

発光層5の形成には、気相堆積法を用いることができる。気相堆積法としては、スパッタリング法や蒸着法等のPVD法（物理的気相堆積法）やCVD法（化学的気相堆積法）が好ましい。また、前述したようにSrS：Ceからなる発光層を形成する場合には、 $\text{H}_2\text{S}$ 雰囲気下、エレクトロンビーム蒸着法により成膜中の基板温度を $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に保持して形成すると、高純度の発光層を得ることが可能である。

## 【0097】

発光層5を形成後、アニールを施すことが好ましい。アニールは、発光層5が露出した状態で行ってもよく、キャップアニールとして、発光層5上に上部絶縁体層6を形成した後、あるいはさらに上部電極層7を形成した後に行ってもよい。最適なアニール温度は発光層構成材料によって異なるが、SrS：Ceの場合

、アニール温度は500℃以上、特に600℃以上かつ厚膜誘電体層41の焼成温度以下とし、処理時間は10～600分とすることが好ましい。アニールはAr雰囲気中で行うことが好ましい。

#### 【0098】

SrS：Ceやバリウムチオアルミネートなどの優れた特性が得られる蛍光体を含む発光層を形成する条件は、真空中または還元中雰囲気下で500℃以上といった高温での成膜と、その後の高温アニール工程とが必要であり、その場合、従来のガラス基板を用いると基板2と下部絶縁体層4との反応、元素拡散による発光層5への悪影響が避けられないのに対し、本発明の基板は、基板自体の耐熱性が高く、かつ下部絶縁体層4および発光層5に対する反応性が低い。そのため、本発明の基板を有する薄膜EL素子では、上記した反応や元素拡散による劣化がなく、優れた特性が得られる。

#### 【0099】

##### 上部電極層7

図1に示す薄膜EL素子では、上部電極層7側から発光を取り出すため、上部電極層7は透明導電材料から構成される。透明導電材料としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ およびITOのほか、 $\text{ZnO}-\text{Al}$ 等の酸化物導電性材料等を用いることができる。上部電極層7は、スパッタリング法や蒸着法等の公知の技術を用いればよい。上部電極層7の膜厚は、 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ とすればよい。

#### 【0100】

##### 薄膜EL素子以外のフラットパネルディスプレイ

以上の説明では、本発明のフラットパネルディスプレイ用基板の応用として薄膜EL素子を例にとり説明したが、本発明の基板の用途はこれに限られず、その高い耐熱性と平坦性、低コスト性、低アルカリ性を生かし、たとえばプラズマディスプレイパネル(PDP)の背面基板として用いることもできる。

#### 【0101】

PDPでは、前面基板と背面基板とが対向して設けられ、背面基板には誘電体層が形成され、この誘電体層上に障壁が形成され、両基板と障壁とに囲まれた空間がセルを構成し、セルの内部に蛍光体層が形成されるのが一般的な構造である



。

## 【0102】

従来、背面基板にはソーダライムガラスや高歪み点ガラスが用いられているが、これらは高々550～650℃程度の耐熱性をもつにすぎない。そのため、背面基板形成時にガラス特有の熱歪み変形現象が発生し問題になっていた。また、そのため、背面基板に形成される障壁や誘電体層の構成材料として鉛系低融点ガラスを用いる必要があり、特に、障壁は膜厚が200  $\mu\text{m}$ 以上と極めて厚く多量の鉛ガラスから構成されるため、環境負荷の点から問題が大きい。

## 【0103】

これに対し本発明の絶縁性基板は800℃以上の耐熱性を有するため、本発明の基板をPDPの背面基板として用いれば、鉛系低融点ガラスと比較して100℃程度高い融点をもつ亜鉛ホウ素シリカ系等の非鉛低融点ガラスを、障壁や誘電体層の構成材料として用いることが容易にできる。また、本発明の基板は、製造工程においてガラス特有の熱歪み変形が生じない。このため、本発明の基板を用いることにより、平坦性が良好で有害物質を含まないプラズマディスプレイを容易に低コストで製造できる。

## 【0104】

## 【実施例】

以下に実施例を具体的に示し、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0105】

実施例1（基板の特性）

ガラスセラミックス基板の平均線膨張率および耐熱強度を調べるための測定用サンプルを、以下の手順で作製した。

## 【0106】

表1に示す各組成となるようにガラス原料を調合し、白金坩堝にて1500℃で3～10時間溶解し、所定の冷却を行うことでカレットを作製した。作製されたカレットを湿式粉碎法により10  $\mu\text{m}$ 以下の粒径となるように微粉化し、ガラス粉末を作製した。なお、表1のガラス組成における“AEO”は、アルカリ土類酸化物の合計含有量である。

## 【0 1 0 7】

このガラス粉末に、フィラーとして平均粒径  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  のフォルステライト ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、安定化ジルコニア (YSZ) の微粉をそれぞれ表 1 に示す量添加して混合し、有機バインダーを混合した上でプレス法により直径  $30\text{mm}$ 、高さ  $10\text{mm}$  の円柱状成形体を作製し、これを空气中において  $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$  で焼成してガラスセラミックス焼結体からなる測定用サンプルを得た。焼成後、すべてのサンプルは結晶化していた。

## 【0 1 0 8】

なお、比較のために、 $96\%$  アルミナセラミックス焼結体からなるサンプルも作製した。

## 【0 1 0 9】

各サンプルの線膨張曲線を測定して、 $25^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  までの間の平均線膨張率を求めた。結果を表 1 に示す。また、各サンプルの線膨張曲線の屈曲点を、耐熱強度として表 1 に示す。

## 【0 1 1 0】

次に、上記測定用サンプルに用いたガラス粉末およびフィラーと、アクリル樹脂からなるバインダー、有機溶媒および可塑剤とを混合してスラリーを調製し、剥離剤を塗布した樹脂シート上に上記スラリーをドクターブレード法により塗布してグリーンシートを作製した。このグリーンシートを複数枚積層して熱圧着した上で、空气中において  $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$  で焼成することにより、平面寸法  $5\text{インチ} \times 5\text{インチ}$ 、厚さ  $1.5\text{mm}$  の焼結体基板サンプルを作製した。これらのサンプルを用いて、含水率、抗折強度（3 点曲げ強度）、鉛系材料からなる厚膜誘電体層との反応性を評価した。それぞれの結果を表 1 に併記する。

## 【0 1 1 1】

なお、含水率の評価には公知の方法を用いた。

## 【0 1 1 2】

また、鉛系材料からなる厚膜誘電体層と基板との反応性は、以下のようにして評価した。まず、基板全面に、市販の Au ペーストを焼成後の膜厚が  $1 \mu\text{m}$  となるように印刷し、 $800^\circ\text{C}$  で焼成することにより、下部電極層を形成した。次い

で、焼成後の膜厚が  $20\ \mu\text{m}$  になるように、スクリーン印刷による厚膜誘電体ペーストの塗布と乾燥とを繰り返した。この厚膜誘電体ペーストは、ESL社製 4210C であり、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系ペロブスカイト誘電体を主体とし、焼結助剤として過剰の酸化鉛を含有するものである。印刷乾燥後、電気炉を用い、十分な空気を供給した雰囲気中において  $450^\circ\text{C}$  にて 30min 脱バインダー焼成を行い、さらに  $800^\circ\text{C}$  にて 30min 本焼成を行って、厚膜誘電体層を形成した。この厚膜誘電体層に金属ステンシルマスクを用いた真空蒸着法により膜厚  $300\text{nm}$ 、直径  $1\text{mm}$  のドット状 Au 薄膜を多数形成して、上部電極とした。次いで、LF インピーダンスメーターを用い、周波数  $100\text{kHz}$  にて厚膜誘電体層の静電容量を測定し、これから誘電率 ( $\epsilon$ ) を算出して、その値により厚膜誘電体層と基板との反応性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0113】

【表 1】



表1

サンプル No.	ガラス組成 (質量%)										基板のファイラー 含有量 (体積%)			平均線 膨張率 (ppm)	3点曲 げ強度 (MPa)	含水 率 (%)	耐熱 強度 (°C)	誘電体 反応性 ε
	CaO	SrO	BaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	YSZ						
1	6	24	17	-	47	32	10	11	-	20	-	-	7.6	170	0	867	4070	低
2	5	17	15	-	37	28	9	26	-	-	20	-	8.0	173	0	885	4020	低
3	10	25	11	-	46	35	12	7	-	10	10	-	8.3	152	0	868	3970	低
4	12	13	15	-	40	45	5	10	-	20	-	-	7.8	194	0	922	4060	低
5	6	24	17	-	47	32	10	11	-	10	-	-	7.8	150	0	862	3890	低
6	6	24	17	-	47	32	10	11	-	30	-	-	7.4	190	0	875	4020	低
7	6	24	17	-	47	32	10	11	-	-	-	20	7.8	190	0	870	4110	低
8	10	11	25	-	46	35	12	7	-	10	10	-	7.8	170	0	870	4060	低
9	-	30	16	-	46	35	12	7	-	10	10	-	8.0	175	0	870	3870	低
10	2	24	17	4	43	32	10	11	-	20	-	-	7.5	170	0	885	3980	低
11	5	25	25	-	55	30	6	9	-	20	-	-	7.6	170	0	845	3760	低
12	6	-	41	-	47	32	10	11	-	20	-	-	8.5	160	0	840	3820	低
13	6	41	-	-	47	32	10	11	-	20	-	-	8.0	180	0	890	3900	低
14(比較)	6	24	17	-	47	32	10	11	-	5*	-	-	8.0	150	0	860	1880	中
15(比較)	6	24	17	-	47	32	10	11	-	40*	-	-	7.3	210	0.5	880	4250	低
16(比較)	6	23	17	-	46	30	9	10	5*	20	-	-	7.5	175	0	865	280	高
17(比較)	5	15	10	-	30	60*	5	5	-	20	-	-	7.0	160	0.5	940	1220	高
18(比較)													7.8	300	0	-	4120	低

\*：限定範囲外

## 【0114】

表1から明らかなように、本発明の基板上に形成した厚膜誘電体層では、アルミナセラミックス基板上に形成した厚膜誘電体層と同等の誘電率が得られている。これに対し、フィラー量の少ないサンプルNo. 14の基板を用いた場合には誘電率が半減し、また、それぞれ酸化ケイ素および酸化ホウ素が多すぎるサンプルNo. 16の基板およびNo. 17の基板を用いた場合には、誘電率の著しい低下が認められる。このような誘電率の低下は、基板構成成分と厚膜誘電体層中の酸化鉛との反応によるものと考えられる。

## 【0115】

表2に、平面寸法5インチ×5インチ、厚さ1mmの96%アルミナ基板と、本発明の基板の代表例として表1のサンプルNo. 1の基板（ただし、厚さは1mm）とについて、代表的な研磨特性として研磨による重量減少率を示す。研磨は、通常のラップ研磨装置を用い、WA2000番砥粒にて荷重1700Paで行い、両基板を同一時間研磨した後、研磨による重量減少率を求めた。

## 【0116】

【表2】

表 2

	本発明基板 5"×5"×1mm	96%アルミナ基板 5"×5"×1mm
初期重量	63.1g	60.7g
研削重量減少	13.0g	0.87g
重量減少率	20.6%	1.43%
計算研磨厚さ (初期厚み×重量減少率)	206 $\mu$ m	14.3 $\mu$ m
研磨厚み比	14.4	1

## 【0117】

表2から明らかなように、本発明の基板はアルミナセラミックス基板と比較して重量減少率（研磨速度）が1桁以上高く（速く）、極めて良好な研磨特性を有することがわかる。したがって、本発明の基板は、従来のアルミナ基板に比べ研磨コストを大幅に引き下げることが可能である。なお、サンプルNo. 1以外の本発明サンプルについても同様な実験を行った結果、アルミナセラミックス基板と比較して研磨速度の顕著な向上が認められた。

## 【0118】

図3に、高温荷重曲げ試験の結果を示す。試験片としては、表1のサンプルNo. 1の基板、96%アルミナ基板、および市販のプラズマディスプレイ用高歪み点ガラス（歪み点585℃）からそれぞれ平面寸法10mm×120mm、厚さ1mmに切り出したものを用いた。これらの試験片の両端を支持した上で、中央部に50gの荷重をかけ、電気炉にて所定温度にて30min熱処理を行い、熱処理後に中央部の変位を測定することにより耐高温荷重曲げ特性を評価した。

## 【0119】

図3から明らかなように、本発明の基板は850℃以上という高温まで、耐熱性の良好なアルミナセラミックス基板と同等の耐高温荷重曲げ特性を示しており、表1に示す耐熱強度がほぼ実現していることがわかる。これに対し、高歪み点ガラス基板は650℃近傍から著しい変形を示し、この基板と比較して本発明の基板は200℃以上高い耐熱性を有することがわかる。なお、サンプルNo. 1以外の本発明サンプルについても同様な実験を行った結果、耐高温荷重曲げ特性が優れていることが確認できた。

## 【0120】

実施例2（EL素子の作製例）

図1に示す構成の薄膜EL素子を以下の手順で作製した。ただし、薄膜絶縁体層43は設けなかった。

## 【0121】

まず、実施例1で作製した各サンプルの基板2の全面に、スクリーン印刷法により市販のAuペーストを焼成後の膜厚が1μmとなるように印刷し、800℃で焼成した後、フォトエッチング法を用いて幅800μm、スペース200μmの多数のストライプ状にパターンニングすることにより、下部電極層3を形成した。

## 【0122】

次いで、焼成後の膜厚が30μmになるように、スクリーン印刷による厚膜誘電体ペーストの塗布と乾燥とを繰り返した。この厚膜誘電体ペーストは、実施例1で用いたESL社製4210Cである。印刷乾燥後、ベルト炉を用い、十分な空気を供給した雰囲気中において800℃で20min焼成し、厚膜誘電体層41

を形成した。

#### 【0123】

次に、溶液塗布焼成法を用いて表面平坦化層 42 を形成した。この溶液塗布焼成法では、PZT のゾルゲル液を前駆体溶液として用いた。この前駆体溶液を、厚膜誘電体層 41 の表面にスピンコーティング法にて塗布し、700℃で15分間焼成することを繰り返すことにより、膜厚 2  $\mu\text{m}$  の表面平坦化層 42 を形成した。

#### 【0124】

前駆体溶液は、以下の手順で調製した。まず、8.49g の酢酸鉛三水和物と 4.17g の 1,3-プロパンジオールとを混合して約 2 時間加熱攪拌し、透明な溶液を得た。また、これとは別に 3.70g のジルコニウム・ノルマルプロポキシド 70 質量% 1-プロパノール溶液と 1.58g のアセチルアセトンとを乾燥窒素雰囲気中で 30 分間加熱攪拌し、これに 3.14g のチタニウム・ジイソプロポキシド・ビスアセチルアセトネート 75 質量% 2-プロパノール溶液と 2.32g の 1,3-プロパンジオールとを加え、さらに 2 時間加熱攪拌して溶液を調製した。この溶液と前記透明な溶液とを 80℃で混合し、乾燥窒素雰囲気中で 2 時間加熱攪拌し、褐色透明な溶液を作製した。この溶液を 130℃で数分間保持することにより副生成物を取り除き、さらに 3 時間加熱攪拌することにより前駆体溶液を得た。前駆体溶液の粘度調整は、n-プロパノールを用いて希釈することにより行った。

#### 【0125】

次に、基板を 200℃に加熱した状態で、Mn をドーピングした ZnS 蒸着源を用い、ZnS:Mn からなる厚さ 0.7  $\mu\text{m}$  の発光層 5 を蒸着法により形成した後、真空中において 500℃で 10 分間アニールした。

#### 【0126】

次に、上部絶縁体層 6 として  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜を、上部電極層 7 として ITO 薄膜をそれぞれスパッタリング法により順次形成することにより、薄膜 EL 素子サンプルを得た。上部電極層 7 は、メタルマスクを成膜時に用いることにより、幅 1 mm のライン状電極が並ぶストライプ状にパターンニングした。

## 【0 1 2 7】

これらのサンプルについて、下部電極層 3 および上部電極層 7 からそれぞれ電極を引き出して、1 kHz、パルス幅 5 0  $\mu$ s の電界を発光輝度が飽和する強度で印加した。

## 【0 1 2 8】

その結果、表 1 の比較サンプル No. 1 8 (9 6 % アルミナセラミックス基板) および表 1 の本発明サンプル No. 1 ~ No. 1 3 をそれぞれ用いた E L 素子サンプルでは、印加電圧 1 4 0 ~ 1 5 0 V で良好な E L 発光が観察され、飽和輝度は約 7 0 0 0 cd/m<sup>2</sup>であった。

## 【0 1 2 9】

一方、表 1 の比較サンプル No. 1 5、No. 1 7 を用いた E L 素子サンプルでは、E L 発光が開始する前の 1 0 0 ~ 1 5 0 V の電圧印加時に、厚膜誘電体層 4 1 が絶縁破壊を起こし、輝度測定が不可能であった。これは、サンプル No. 1 5、No. 1 7 の基板 2 が、表 1 に示すように含水率が高い（ポーラスである）ため、その上に形成した厚膜誘電体層 4 1 に厚み欠陥が発生し、低耐圧部ができた結果と考えられる。

## 【0 1 3 0】

また、表 1 の比較サンプル No. 1 6 の基板 2 を用いた E L 素子は、印加電圧を 2 0 0 V まで高くしても E L 発光は認められなかった。これは、厚膜誘電体層 4 1 が基板 2 と反応することで低誘電率化し、発光層 5 に有効な電圧印加ができなかったためと考えられる。

## 【0 1 3 1】

さらに、表 1 の比較サンプル No. 1 4 の基板 2 を用いた E L 素子は、発光閾電圧が 1 6 0 ~ 1 7 0 V と高く、さらに飽和輝度が約 4 0 0 0 cd/m<sup>2</sup>と低く、さらに厚膜誘電体層 4 1 の焼成時に基板 2 にそりが発生する等、ディスプレイを形成する上で品質上の問題が発生した。

## 【0 1 3 2】

## 【発明の効果】

本発明のガラスセラミックス絶縁体基板を、E L 素子を用いたディスプレイ用

の基板として用いることで、アルミナ基板等のセラミックス基板やガラス基板などの従来基板では実現不可能であった、大面積で表示品位が高いディスプレイを低コストで容易に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の薄膜 EL 素子の構成例を示す断面図である。

【図 2】

2 重絶縁型構造の薄膜 EL 素子の構成例を示す斜視図である。

【図 3】

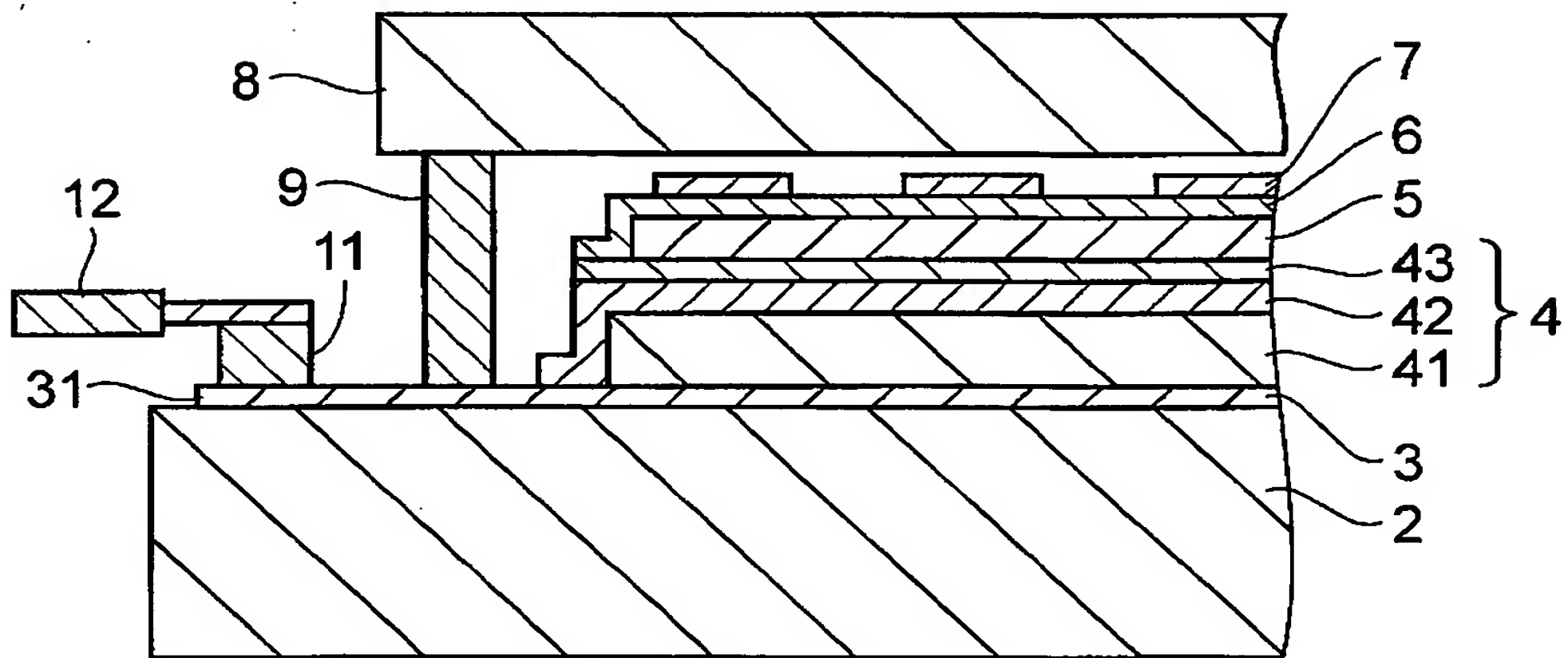
高温荷重曲げ試験における基板温度と基板変形量との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

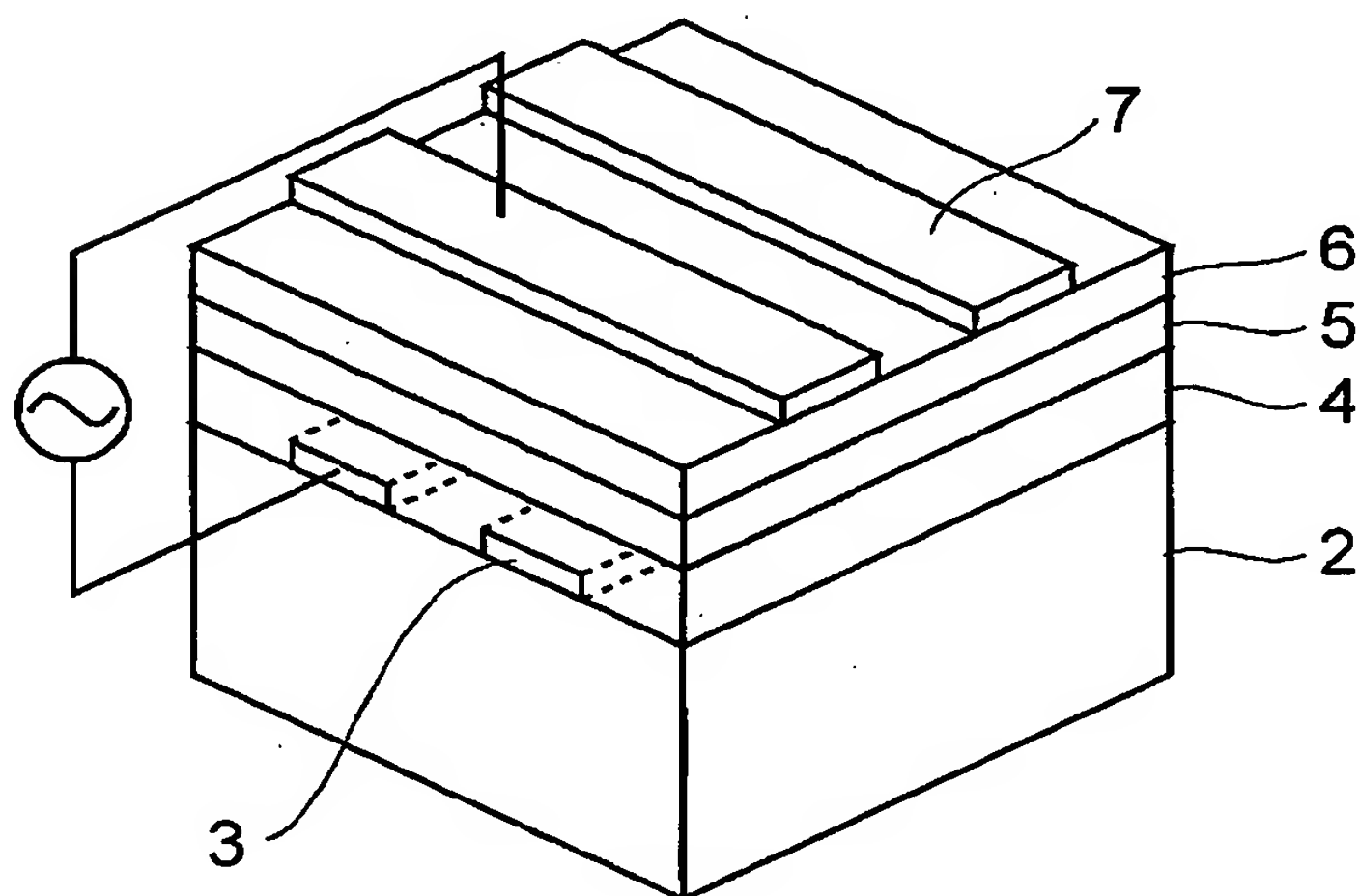
- 2 基板
- 3 下部電極層
- 3 1 取り出し部
- 4 下部絶縁体層
- 4 1 厚膜誘電体層
- 4 2 表面平坦化層
- 4 3 薄膜絶縁体層
- 5 発光層
- 6 上部絶縁体層
- 7 上部電極層
- 8 前面保護ガラス
- 9 封止材

【書類名】 図面

【図 1】

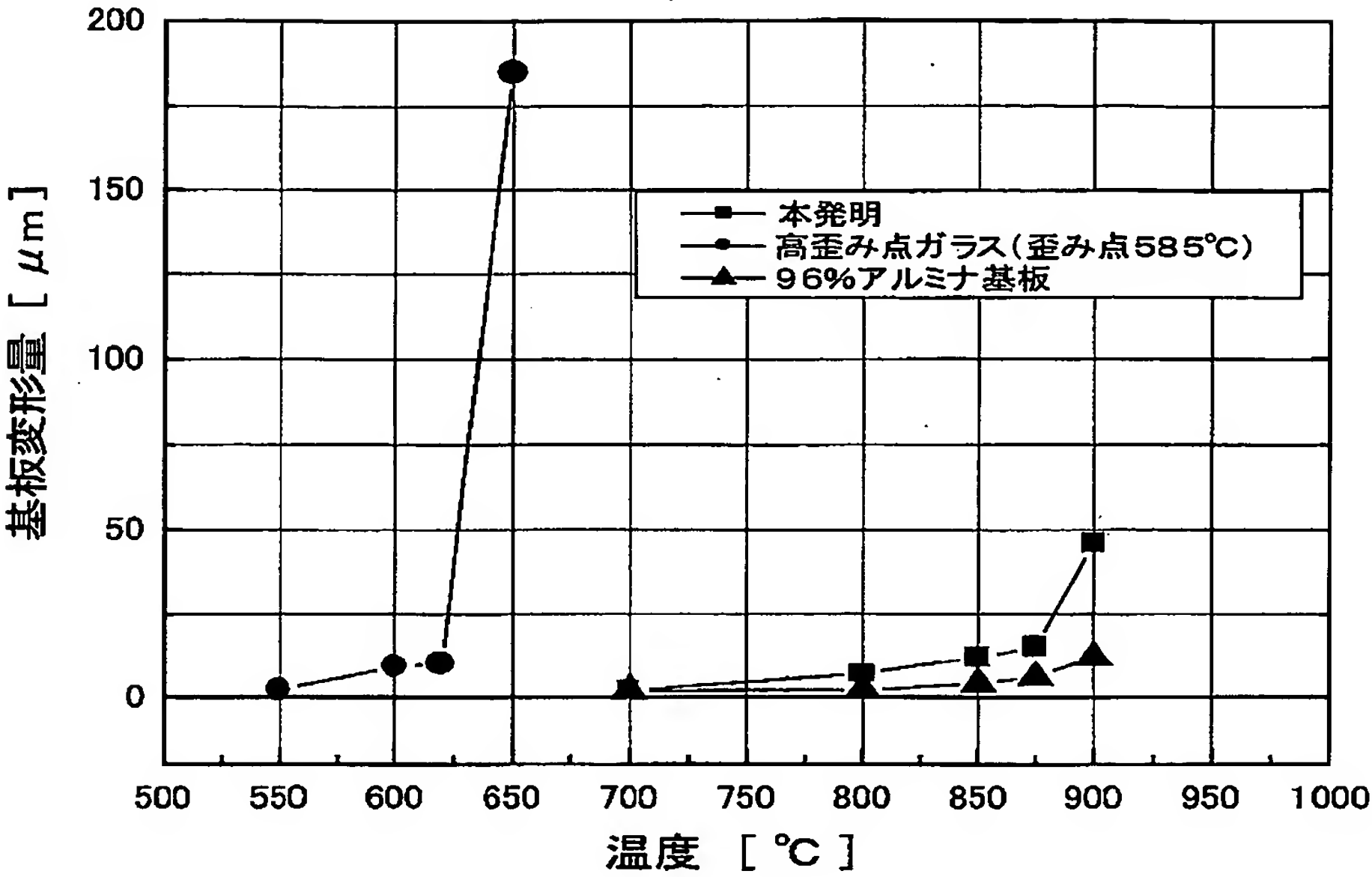


【図 2】





【図 3】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性が高く、熱膨張率が厚膜誘電体層と近似し、鉛を含有する厚膜誘電体層との高温での反応性が低く、かつ大面積化が可能なフラットパネルディスプレイ用基板と、これを用いた薄膜EL素子とを提供する。

【解決手段】 ガラス粉末と、金属および／または半金属の酸化物からなるフィラーとを含有する成形体を焼成することにより得られ、25℃から700℃までの間の平均線膨張率が7～9.5ppmである焼結体からなり、前記ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物を含有し、酸化ケイ素の含有量が15～50質量%、酸化ホウ素の含有量が0質量%以上2質量%未満であって、焼成時に単独またはフィラーと反応することにより結晶相を生成するものであり、前記成形体中において、ガラス粉末とフィラーとの合計に対するフィラーの比率が10～30体積%であるフラットパネルディスプレイ用基板。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 0 7 0 5 7
受付番号	5 0 2 0 1 0 4 1 8 2 2
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 4 年 7 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 7月16日

次頁無

特願 2002-207057

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケー株式会社
2. 変更年月日 2003年 6月27日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 TDK株式会社